

미세기공성 물질을 통한 유기색소의 흡착에 관한 연구

박 회 문 · 박 수 열 · 전 근 · 오 세 화
한국화학연구소 응용화학부

Studies on Adsorption of Organic Colorants to Microporous materials

Hee-Moon Park · Su-Youl Park · Kun Chun
Sea-Wha Oh

Department of Application Chemistry, Korea Research
Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yusong,
Taejon, 305-600, Korea

ABSTRACT

When adsorption organic molecules within microporous channels it is crucial to ensure that the adsorptive conditions do not extirpate the microporous structure. For this presentation, we will show the procedure about formation of the colorant-pore networks that monitored by visual inspection and chromatographic method to determine the grade of the color saturation. Conclusively, micropores have a selective adsorptive properties for specific organic colorants.

1. 서론

연구의 배경으로서 기존의 노란색계통의 안료는 무기물인 경우 크롬이나 납등의 화합물이고 유기물인 경우는 벤지딘계 유도체들이 주성분인 관계로 작금의 환경문제로 인하여 이를 대체할 환경친화적인 안료개발이 불가피 하다. 금번실험에서 저자들은, 최근에 이르러 원료취득이 용이하여지고 현재 상업적 생산이 이루어지고있는 미세기공성 물질중에서 제올라이트를 기질로 선택하였다. 이어서 무기물 기질에 기존의 비유해성의 유기색소를 흡착결합(Intercalation)시켜 유기물의 뛰어난 색상과 무기물의 탁월한 내구성을 결합시킨 복합체의 제조를 목적으로하여, 흡착제[1,2]로서 범용성의 합성제올라이트중에서 포저사이트형 결정구조로 포화흡착성이 가장높은 X형제올라이트[3-5]를 기질로 선택하였으며, 한편 여기에 결정구조나 분자크기상 흡착성이 좋은 유기색소를 선별하여 분자체로써 흡착결합시킴으로서 유기무기복합체를 합성하였다. 유기색소[6,7]의 선별에 있어서 기존의 분산성염료 및 양이온계 중에서 한정되어 있지만 X-type의 제올라이트에

대해서 특이한 선택성을 갖는 몇가지색소를 선별하였다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 적용방법으로서, 실용적으로 응용가능한 수지형 도료에 유기무기 복합체를 분산시켜 비교적 색상 및 휘도가 양호하고 높은 견뢰성을 보일 것으로 예상되는 견본시료를 제조하여 새로운 유기무기 복합체의 활용처를 모색하고자 함에 있다.

2. 실험

Dichloroethane, Toluene, Methanol, Hexane, Ethylacetate, Calcium-chloride, Sodium silicate solution 등은 시약용 제품을 정제없이 사용하였다. 제올라이트는 공업용 제올라이트를 사용하였다. UV/Vis 스펙트럼은 Shimatzu-260 자외가시광선 분광기를 사용하여 측정하였으며, Flash column chromatography는 내경 1.5cm 길이 30cm의 높이로 자체 제작하여 포화 체적비를 구하였다. 각종 내구성 시험은 ASTM standard method에 준하여 측정하였다.

2-1. 유기무기 복합체의 제조

실온에서 3구 100ml 플라스크에 사전에 건조처리된 디클로로에탄(DCE) 및 제올라이트를 5:1의 무게비로 넣는다. 실온에서 1시간동안 서서히 교반하여 기질 제올라이트를 팽윤시킨후, 무수처리된 DCE에 용해시킨 색소A,B,C(삼원색)를 원하는 농도에 맞추어 첨가한다. 70°C에서 30분간 서서히 교반시켜 흡착시킨후 실온으로 냉각될때까지 방치한다. 용기의 아래쪽 침전층을 기울여 여과하고 MeOH로 1회 세척한다.

위에서 얻어진 유기무기복합물을 실온에서 2% Sodium-silicate 수용액에 풀어서 교반시킨다. 이어서 Calcium-chloride 수용액을 2당량 넣어주고 40°C에서 1시간교반시킨다. 실온으로 온도가 낮아진 이후 여과한다. 물로세척한후 이어서 MeOH로 세척한다. 위에서 얻어진 고체분말를 50°C, 50mmHg에서 4시간 건조시킨다.

2-2. 수지(Resin)에의 적용

제올라이트는 미세결정 화합물로서 그 형태가 일정하고 균일한 물질로서 위에서 얻어진 유기무기복합체를 도료용 신나수지에 분산 첨가시키는데, 주의사항으로는 전처리시 탈수처리하여 배합해 기포발생을 억제시킨다.

수지처리조건 :

50°C x 8시간 건조, 85°C x 3분 예비건조, 110°C x 2분간 숙성처리

3. 결과 및 고찰

직경 1.5cm 높이 30cm의 Flash 칼럼에 헥산에 분산시킨 유기무기복합체를 침적시킨후

표1[8]에서 보는바와 같이 용출후 잔류물의 농도를 비색측정법이나 Column elute법, 각종물성평가법을 통한 측정치들로부터 알수있듯이 뛰어난 물성data를 보여주고 있다. 즉 용출력이 강한 톨루엔이나 염화에칠렌 같은 세척력이 강한 용제에 대해서도 좋은 내구성을 보여주고있다.

Table 1 유기무기복합안료의 물성평가표

안료시료	#D1	D2	D3
물성평가항목			
용출도시험			
물	4	5	5
메탄올	4	4	4
디클로로에탄	5	5	5
Toluene	5	5	5
내약품성			
Alkali	4	5	5
Acid	5	5	5
광견뢰도*	4	5	5

5: Excellent 4: Very Good 3: Good 2: Fair 1: Poor X: 없음

*Resin에 적용하였을경우 #D1: Auramine O D2: Methylene Blue D3: Crystal Violet

한편 내약품성에 있어서도 무기질재질의 특성이 그대로 살아있음을 알수있으며, 광견뢰도에 있어서도 높은 등급을 나타내고있다. 이상의 결과로부터 미세기공성 결정구조물에 색감이 탁월한 유기색소를 흡착결합(intercalation)시키는 것이 가능하게됨 으로서 다양한 용도의 신재료의 개발이 가능하게 되었다.

4. 결론

금번의 연구결과를 통하여 미세다공성물질에 대하여 분자구조적으로 specific하게 양호한 Intercalation성을 보여주고, 수지에 적용하여 좋은 물성을 나타내는 대상 후보물질

로서 양이온계 삼원색 색소를 선정하였다. 그러나, 현재로서는 적용대상으로서 수지 (Resin)류 이외에는 적용에 한계가있음.

금후로는, 미세다공성 무기구조물에 Intercalation이 적합한 유기분자의 지속적인 탐색과 분자 modeling(설계)에 의한 new organic compounds의 합성 및 적용대상 확대를 위한 실험이 요구되어진다.

참고문헌

1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, (Wiley interscience).
2. K. Ramesh Reddy, A. V. Ramaswamy, zeolites, 1994, vol.14, 326.
3. Ullmann's, Encyclopedia of industrial chemistry, vol.A28,475.
4. Plank, C.J., Rosinski, E.J. and Rubin, M.K. US Pat. 4 016 245(1977)
5. N. Herron, Inorg. Chem., 25(1986)4714.
6. W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments(VCH)
7. H Zollinger, Color chemistry, (Weinheim: VCH, 1987).
8. AATCC Technical Manual Vol.64, 1987.